

Chế tạo và khảo sát cấu trúc tinh thể và hình thái học của màng mỏng ZnO pha tạp (Ga và In)

- **Nguyễn Trần Hồng Nhật**

Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

- **Trần Cao Vinh**

- **Phan Bách Thắng**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 28 tháng 08 năm 2015, nhận đăng ngày 06 tháng 05 năm 2016)

TÓM TẮT

Chúng tôi đã chế tạo thành công màng mỏng ZnO thuần, ZnO pha tạp Ga, ZnO pha tạp đồng thời Ga và In bằng phương pháp phun xạ magnetron dc. Các kết quả XRD, EDX và FESEM thể hiện rõ ảnh hưởng của nguyên tố pha tạp Ga, In lên cấu trúc tinh thể và độ kết tinh của màng mỏng ZnO. Màng mỏng ZnO pha tạp Ga có tinh thể tốt nhất. Màng mỏng ZnO được đồng

Từ khóa: màng mỏng ZnO, pha tạp, Ga, In, Cấu trúc tinh thể

pha tạp Ga và In có tính tinh thể kém hơn so với màng GZO và ZnO. Bằng cách pha tạp đơn chất (Ga) và lưỡng chất (Ga và In), chúng tôi đã điều khiển được cấu trúc tinh thể của màng mỏng ZnO. Dựa vào các kết quả trên, các nghiên cứu về tính chất nhiệt điện của các màng mỏng ZnO thuần và ZnO pha tạp đang được tiến hành.

MỞ ĐẦU

Màng mỏng oxide dẫn điện trong suốt như In_2O_3 pha tạp Sn (ITO), SnO_2 pha tạp F (FTO) được sử dụng làm điện cực dẫn điện trong suốt trong các thiết bị quang điện tử (màn hình hiển thị, pin mặt trời...). Gần đây, có nhiều nghiên cứu và công bố khoa học về màng mỏng oxide ZnO pha tạp (B, Ga, In, Al...) nhằm ứng dụng làm điện cực trong suốt như ITO và FTO vì vật liệu ZnO có các thuận lợi với giá thành rẻ do trữ lượng quặng lớn, có điện trở suất thấp gần tương đương màng ITO khi pha tạp thích hợp, độ hấp thụ thấp hơn ITO trong vùng khả kiến.

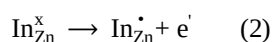
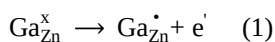
Bên cạnh các ứng dụng nêu trên, vật liệu ZnO cũng được nghiên cứu cho ứng dụng nhiệt điện [1-6]. Hiện nay, năng lượng nhiệt được quan tâm nghiên cứu cho chuyển hoá thành điện năng với các lý do sau: (1) nhiệt năng tồn tại khắp mọi

nơi, từ nhiều nguồn như ánh sáng mặt trời, nhiệt dư từ máy móc, thân nhiệt con người..., (2) quá trình chuyển hoá nhiệt năng thành điện năng không gây tác hại tiêu cực đến môi trường sống như không gây ra tiếng ồn, không có chất thải... (3) và nâng cao hiệu suất sử dụng của các nhiên liệu khác như xăng dầu trong động cơ đốt trong vì hiện nay động cơ đốt trong có hiệu suất thấp do một phần lớn xăng dầu bị tiêu hao thành nhiệt dư [1-24].

Vật liệu nhiệt điện là loại vật liệu có khả năng chuyển đổi nhiệt năng thành điện năng dựa trên hiệu ứng vật lý Seebeck: sự chênh lệch nhiệt độ được duy trì ở hai đầu của vật liệu sẽ sinh ra một điện thế. Những vật liệu có độ dẫn điện cao như kim loại lại có hệ số Seebeck rất nhỏ, trong khi đó, chất bán dẫn có hệ số Seebeck lớn lại có

độ dẫn điện kém hơn. Độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt đều phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể của vật liệu. Độ dẫn điện của vật liệu phụ thuộc vào nồng độ hạt tải và độ linh động của hạt tải. Nồng độ hạt tải của vật liệu có thể được điều khiển bằng pha tạp đối với chất bán dẫn. Độ linh động của hạt tải phụ thuộc vào chất lượng của cấu trúc tinh thể và các sai hỏng tồn tại bên trong cấu trúc tinh thể. Các sai hỏng vốn tồn tại bên trong cấu trúc tinh thể sẽ gây ra tán xạ, làm giảm độ linh động của hạt tải cũng như độ dẫn điện của vật liệu giảm. Đồng thời, các tán xạ này cũng làm giảm độ dẫn nhiệt cho vật liệu. Đây chính là lý do khiến việc chế tạo vật liệu nhiệt điện có hệ số phẩm chất ZT cao gặp nhiều khó khăn.

Trong nghiên cứu này, bên cạnh mục tiêu cải thiện độ dẫn điện của màng ZnO bằng cách pha tạp Ga và In, chúng tôi cũng muốn điều khiển độ tinh thể của màng mỏng ZnO pha tạp thông qua sự chênh lệch bán kính giữa các ion Zn^{2+} , Ga^{3+} và In^{3+} (ion Zn^{2+} có bán kính lớn hơn ion Ga^{3+} và nhỏ hơn bán kính của ion In^{3+}). Quan điểm được đưa ra là sự bù trừ chênh lệch lớn nhỏ giữa các bán kính ion khi được pha tạp với một tỉ lệ thích hợp sẽ giúp điều khiển tính tinh thể của màng mỏng ZnO. In và Ga đều thuộc nhóm IIIA, đều đóng vai trò donor khi pha tạp nên nồng độ hạt tải cao vẫn được đảm bảo. Phương trình sai hỏng khi pha tạp của Ga và In vào màng mỏng ZnO đều cho một electron dẫn trên mỗi nguyên tử pha tạp.



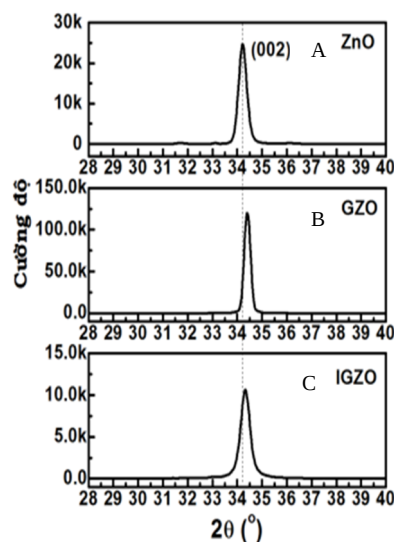
VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Màng mỏng ZnO thuần, pha tạp Ga, đồng pha tạp Ga và In được lắng đọng trên đế thủy tinh soda-lime Marienfeld (Germany) bằng phương pháp phún xạ magnetron cao áp một chiều (Dc-sputtering) trên hệ phún xạ Univex 450. Bia phún xạ được sử dụng là bia gồm ZnO thuần khiết, bia gồm ZnO pha tạp 5 % at Ga, bia gồm ZnO được

đồng pha tạp 4,5 % at Ga và 0,5 % at In. Các bia gồm phún xạ được chế tạo từ hỗn hợp bột ZnO, Ga_2O_3 và In_2O_3 có độ tinh khiết 99,999 %. Áp suất nền là 6×10^{-6} torr, áp suất làm việc là $4,5 \times 10^{-3}$ torr, khoảng cách bia đế là 5 cm, công suất phún xạ là 60 W và lưu lượng khí Ar là 20 sccm. Trước khi phún xạ, đế thủy tinh được tẩy rửa trong bể siêu âm bằng dung dịch NaOH 1 %, acetone, nước cất và sau đó tiếp tục được tẩy rửa bằng plasma trong buồng chân không 15 phút trước khi phún xạ. Cấu trúc tinh thể của các màng mỏng được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy D8 Advance–Bruker. Thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) được sử dụng để đánh giá hình thái học bề mặt các màng mỏng. Thiết bị tán sắc năng lượng tia X (EDX) được sử dụng nhằm xác định các thành phần nguyên tử tồn tại trong các màng mỏng. Độ dày các màng mỏng được xác định bằng phương pháp dao động thạch anh và phương pháp Stylus với máy Dektak 6M. Các màng mỏng ZnO, ZnO pha tạp Ga (GZO), ZnO pha tạp Ga và In (IGZO) có độ dày khoảng 1100 nm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tinh thể của màng mỏng ZnO thuần và ZnO pha tạp



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các màng mỏng (A) ZnO, (B) GZO và (C) IGZO

Giải đồ nhiễu xạ tia X của cả ba màng mỏng ZnO, GZO, IGZO cho thấy hai đỉnh đặc trưng cao nhất ở vị trí góc 2θ khoảng $34,4^\circ$ và $69,2^\circ$. Trong đó, đỉnh ở vị trí $69,2^\circ$ đặc trưng cho mặt mạng Si (400) của đế Si [7]; đỉnh còn lại là vị trí đặc trưng cho mặt mạng (002) trong mạng tinh thể lục giác wurtzite của vật liệu ZnO. Điều này cho thấy, kể cả đối với màng pha tạp GZO và IGZO, vẫn tồn tại dạng cấu trúc tinh thể wurtzite đặc trưng này. Pha tạp ở mức này không làm thay đổi dạng cấu trúc tinh thể của vật liệu, tuy nhiên, pha tạp làm biến đổi chất lượng tinh thể, định hướng và kích thước hạt của màng mỏng. Điều này thể hiện qua sự biến đổi các giá trị của vị trí đỉnh phổ, số lượng các đỉnh phổ, cường độ đỉnh phổ và độ bán rộng. Khi các tạp chất được pha tạp vào màng, chúng có thể tồn tại dưới dạng thay thế cation Zn, tồn tại tại vị trí xen kẽ, tại biên hạt hoặc ở dạng oxide Ga_2O_3 , In_2O_3 . Phổ nhiễu xạ tia X không cho thấy các đỉnh đặc trưng cho oxide nên có thể kết luận không tồn tại các pha oxide Ga_2O_3 , In_2O_3 bên trong màng.

Bằng cách so sánh vị trí các đỉnh phổ (002) trong các mẫu ZnO, GZO, IGZO với đỉnh đặc trưng (002) của bột ZnO ở vị trí góc $2\theta \sim 34^\circ$, có thể dự đoán được ứng suất tồn tại trong các mẫu màng mẫu. Các vị trí đỉnh (002) của cả ba mẫu đều có giá trị nhỏ hơn $34,44^\circ$, dự đoán ứng suất tồn tại trong ba màng đều là ứng suất nén [8]. Điều này sẽ được kiểm chứng cụ thể dựa vào kết quả tính toán (Hình 2C). Sự biến đổi vị trí các đỉnh phổ được gây ra có thể do các nguyên nhân như sự thay thế, xen kẽ của các ion tạp chất, sự tồn tại của các sai hỏng, ứng suất hay sự biến đổi thành phần pha bên trong màng. Ở ba mẫu màng mỏng này, sự thay đổi vị trí góc 2θ phù hợp với định luật nhiễu xạ Bragg $2d\sin\theta = \lambda$. Bán kính của Ga^{3+} nhỏ hơn so với Zn^{2+} , dẫn đến khoảng cách giữa các mặt mạng trong mẫu GZO giảm so với ZnO, giá trị của góc theta của mẫu GZO ($34,42^\circ$) lớn hơn ZnO ($34,21^\circ$). Tương tự, bán

kính của In^{3+} lớn hơn Zn^{2+} , giá trị của góc theta giảm từ $34,42^\circ$ (GZO) xuống $34,33^\circ$ (IGZO).

Độ bán rộng (FWHM) của các đỉnh phổ là một thông số quan trọng để đánh giá độ tinh thể của các màng mỏng. Từ Hình 1 nhận thấy rằng màng mỏng GZO có độ tinh thể tốt nhất do có độ bán rộng hẹp nhất. Độ bán rộng rất nhạy với tính tinh thể của màng mỏng do từ giá trị của độ bán rộng, có thể tính được kích thước hạt của màng. Đối với màng mỏng có tính định hướng càng cao, tức là cường độ đỉnh phổ càng lớn, hình dạng phổ càng hẹp và đối xứng, hạt tinh thể phát triển ưu tiên theo một hướng nhất định, kích thước hạt sẽ càng lớn. Kích thước hạt (D) được xác định theo công thức Sherrer thông qua độ bán rộng của các đỉnh nhiễu xạ. Bước sóng sử dụng trong phương pháp phân tích là Cu K α , $\lambda = 0,15406$ nm.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Với β là độ bán rộng của đỉnh phổ (FWHM)

Mật độ biến dạng:

$$\delta = 1/D^2 \quad (4)$$

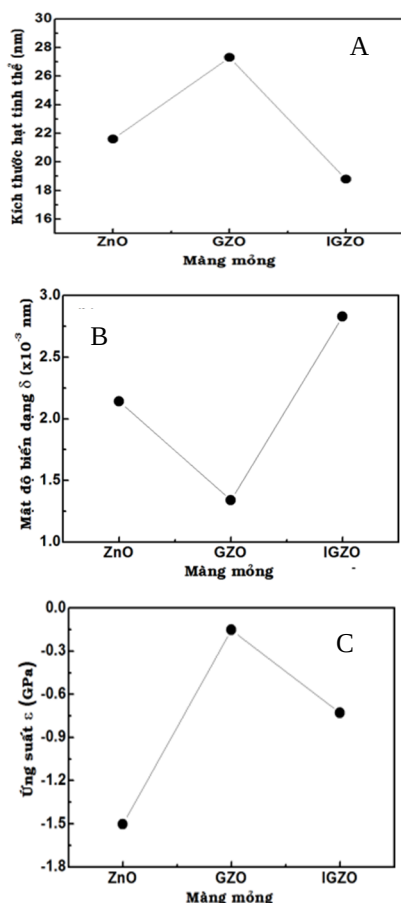
Ứng suất của màng mỏng được tính dựa vào công thức Hoffman:

$$\varepsilon = \frac{2C_{13} - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{C_{13}} \frac{(c - c_0)}{c_0} \quad (5)$$

Trong đó, ε là ứng suất đàn hồi, c là hằng số mạng theo trục c của màng mỏng đối với mặt (002) được tính bằng công thức $c = \lambda/\sin\theta$, $c_0 = 0,5206$ nm là hằng số mạng trục c của vật liệu khối, C_{ij} là hằng số đàn hồi của tinh thể wurtzite ZnO có các giá trị được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Giá trị các thông số C_{ij}

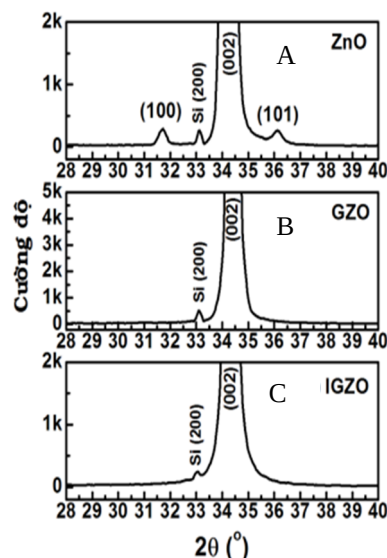
	Cấu trúc	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}
ZnO	Wurtzite	209,7	121,1	105,1	210,9



Hình 2. Các thông số cấu trúc tinh thể của các màng mỏng ZnO, GZO và IGZO: (A) Kích thước hạt tinh thể, (B) Mật độ biến dạng đường và (C) Ứng suất nén

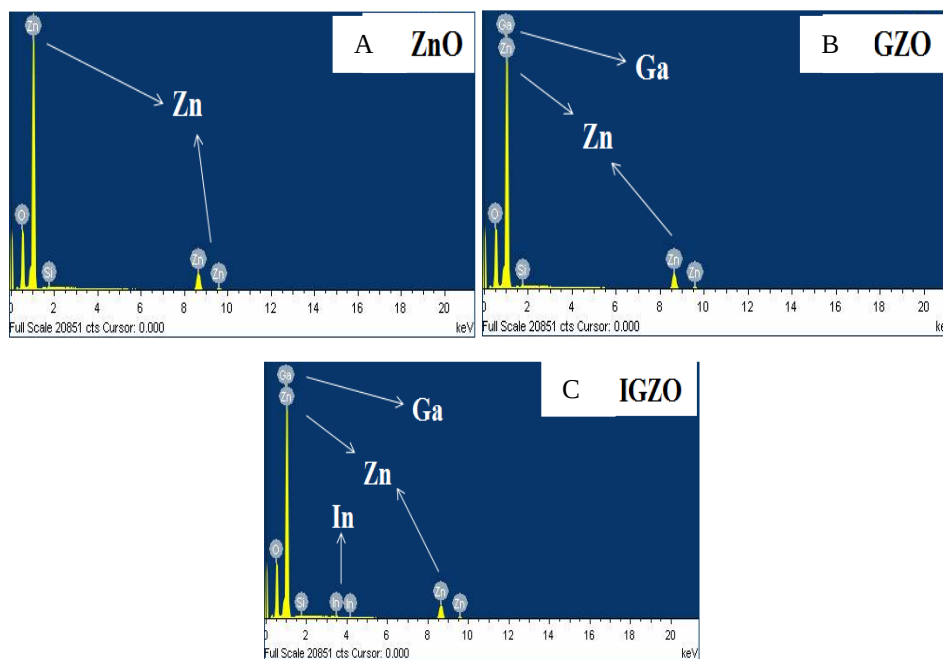
Kết quả tính toán theo công thức (3-5) được trình bày ở Hình 2 cho thấy màng mỏng IGZO có kích thước hạt tinh thể nhỏ nhất, màng mỏng GZO có kích thước hạt tinh thể lớn nhất. Nhận thấy rằng, màng mỏng có cường độ đỉnh nhiễu xạ càng cao và độ bán rộng càng nhỏ thì kích thước hạt càng lớn. Ứng suất tính được đều mang giá trị âm, có nghĩa là ứng suất tồn tại bên trong các màng mỏng đều là ứng suất nén. Về độ lớn, màng mỏng ZnO có ứng suất nén lớn nhất và mật độ biến dạng cao nhất. Ứng suất nén tồn tại trong màng mỏng ZnO chủ yếu là ứng suất giữa đế Si và màng. Màng mỏng GZO có ứng suất nén và mật độ biến dạng nhỏ nhất, gây ra do sự chênh lệch bán kính ion giữa Ga^{3+} (0,062 nm) và Zn^{2+} (0,074 nm). Với màng mỏng IGZO, do sự có mặt

của In^{3+} với bán kính ion lớn nhất (0,081 nm), ứng suất nén trong màng tăng lên so với mẫu GZO.



Hình 3. Giảm đồ nhiễu xạ tia X ở thang chia nhỏ của các màng mỏng (A) ZnO, (B) GZO và (C) IGZO

Ngoài đỉnh phổ đặc trưng (002) có cường độ cao nhất, giảm đồ nhiễu xạ tia X còn cho thấy các đỉnh phổ khác với cường độ nhỏ hơn (Hình 3). Điều này chứng minh không tồn tại chỉ duy nhất một định hướng ưu tiên theo mặt (002) mà còn tồn tại các định hướng tinh thể khác như (100), (001). Đỉnh phổ đặc trưng cho Si (200) cũng xuất hiện. Trong 3 màng ZnO, GZO và IGZO thì màng mỏng ZnO có nhiều định hướng tinh thể nhất, bao gồm các định hướng mặt (100), (002) và (101), thể hiện tính đa tinh thể của màng. Kết hợp với các yếu tố như cường độ của đỉnh (002) cao nhất, độ bán rộng nhỏ nhất, kích thước hạt tinh thể lớn nhất, có thể kết luận rằng màng GZO có tính tinh thể tốt nhất trong cả ba mẫu màng mỏng. Mẫu IGZO chỉ có một định hướng duy nhất là (002) nhưng có cường độ đỉnh phổ là thấp nhất, độ bán rộng lớn nhất và kích thước hạt nhỏ nhất. Mẫu IGZO có tính tinh thể kém hơn các màng ZnO và GZO.

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của các màng mỏng ZnO thuần và ZnO pha tạp**Hình 4.** Phổ EDX của các màng mỏng (A) ZnO, (B) GZO và (C) IGZO

Phổ tán sắc năng lượng tia X cho biết tỉ lệ thành phần các nguyên tố thực tế tồn tại trong các màng mỏng dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật rắn do tương tác với các chùm điện tử có năng lượng cao trong các kính hiển vi điện tử. Hình 4 xác nhận sự tồn tại của các nguyên tố Zn, O, In và Ga trong các màng mỏng. Thành phần tỉ lệ các nguyên tố thực tế bên trong các màng mỏng (Bảng 2) có sự khác biệt với thành phần pha trộn trong bia.

Bảng 2. Phần trăm nguyên tử % at thu được từ phương pháp phân tích EDX của các màng mỏng ZnO, GZO và IGZO

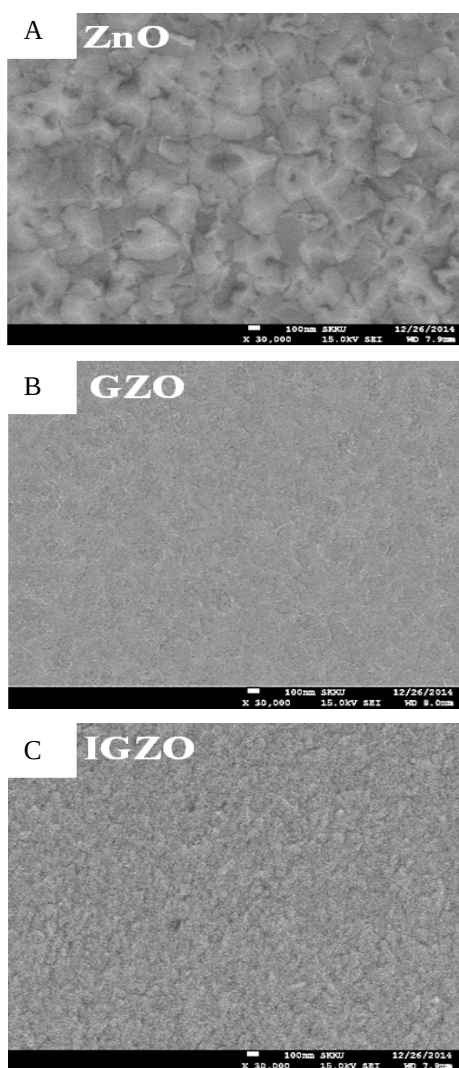
	O K	Zn L	Ga L	In L	Si K	Total
ZnO	52,57	47,17			0,26	100
GZO	52,91	43,70	2,82		0,57	100
IGZO	53,45	43,25	2,59	0,33	0,38	100

Tỉ lệ phần trăm khối lượng và nguyên tử O trong màng tăng nhưng không đáng kể theo thứ

tự ZnO, GZO, IGZO. Tổng tỉ lệ thành phần các cation Zn, Ga, In của các mẫu lại có sự giảm theo thứ tự ZnO, GZO, IGZO. Tỉ lệ của Zn trong mẫu màng mỏng ZnO nhỏ hơn so với màng ZnO pha tạp (GZO và IGZO) có thể do sự thay thế của các ion Ga^{3+} và In^{3+} ở vị trí của ion Zn^{2+} . Khi so sánh tỉ lệ thành phần Zn giữa hai màng GZO và IGZO, tỉ lệ thành phần nguyên tử của Zn trong mẫu IGZO kém hơn so với mẫu GZO dù tổng thành phần nguyên tử pha tạp khi chế tạo bia trong cả hai mẫu đều bằng 5 %. Tỉ lệ thành phần của Ga trong màng GZO nhỏ hơn trong màng IGZO do tỉ lệ thành phần pha trộn trong bia của mẫu chế tạo GZO nhỏ hơn của mẫu IGZO.

Hình thái học bề mặt của các màng mỏng ZnO thuần và ZnO pha tạp

Hình 5 là hình ảnh bề mặt của các màng mỏng thu được từ kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường FESEM với độ phân giải cao cho biết hình thái học bề mặt của các màng mỏng ZnO, GZO và IGZO.



Hình 5. Ảnh FESEM của các màng mỏng (A) ZnO, (B) GZO và (C) IGZO

Màng mỏng ZnO có hình thái các hạt tương đối rõ ràng hơn so với các màng mỏng GZO và IGZO. Ảnh FESEM của màng mỏng ZnO cho thấy các hạt không đồng nhất trên toàn bộ bề mặt màng. Nguyên nhân là do màng mỏng ZnO có nhiều định hướng phát triển nhất trong cả ba mẫu, phù hợp với kết quả XRD ở Hình 2: các định hướng tinh thể khác nhau cho các hình thái hạt trên bề mặt có kích thước và hình dạng khác

nhau cùng tồn tại trên bề mặt. Màng mỏng GZO có bề mặt nhẵn và phẳng hơn, biên hạt thể hiện trên ảnh không rõ ràng như màng ZnO. Về mật độ màng quan sát được trên bề mặt, màng mỏng IGZO có độ xếp chặt kém hơn các màng mỏng ZnO và GZO.

Kích thước hạt quan sát từ ảnh FESEM có giá trị khác so với kết quả tính toán từ giản đồ nhiễu xạ XRD. Nguyên nhân là do hạt tinh thể quan sát được trên ảnh FESEM là nhờ vào các biên hạt có thể quan sát được trên ảnh, trong khi phương pháp XRD xác định kích thước của các vùng tinh thể nhỏ trong màng nhờ vào hiện tượng cộng hưởng của các tia nhiễu xạ.

KẾT LUẬN

Màng mỏng ZnO thuần khiết, ZnO pha tạp Ga, ZnO pha tạp đồng thời Ga và In được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron Dc. Các kết quả phân tích XRD, EDX và FESEM cho thấy rõ sự ảnh hưởng của pha tạp Ga, In lên cấu trúc tinh thể và độ kết tinh của màng mỏng ZnO. Màng mỏng ZnO pha tạp Ga có cấu trúc tinh thể tốt nhất. Màng mỏng ZnO đồng pha tạp Ga và In có cấu trúc tinh thể kém hơn so với màng GZO và ZnO. Điều này chứng tỏ, bằng cách pha tạp đơn chất (Ga) và lưỡng chất (Ga và In), cấu trúc tinh thể của màng mỏng ZnO được cải thiện. Các nghiên cứu tiếp theo sẽ tập trung vào việc khảo sát tính chất điện (nồng độ hạt tải, độ linh động và điện trở suất, hệ số Seebeck) của các màng mỏng ZnO, GZO và IGZO. Bên cạnh đó, phương pháp XPS sẽ được sử dụng nhằm xác định trạng thái ion hoá của các nguyên tố pha tạp Ga và In trong màng.

Lời cảm ơn: Nội dung nghiên cứu trong bài báo được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ quốc gia (NAFOSTED - 103.02-2015.105).

Investigation of the crystal structure and the morphology of In and Ga-doped ZnO thin films applied for thermoelectric materials

- **Nguyen Tran Hong Nhat**
University of Technology, VNU-HCM
- **Tran Cao Vinh**
- **Phan Bach Thang**
University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Undoped ZnO, Ga-doped ZnO, Ga and In dually doped-ZnO thin films were deposited by using magnetron Dc technique. Results from XRD, EDX and FESEM confirm influences of Ga and In dopants on the crystalline structure and the crystallinity of the ZnO thin films. Ga-doped ZnO thin films possess the highest crystallinity,

Key words: ZnO thin films, dopants, Ga, In, Crystalline structure

while In and Ga dually doped-ZnO thin films were the worst. Through single and dual doping, the crystalline quality of the ZnO thin films can be controlled. Further researchs will be focused on the thermoelectric properties of the undoped ZnO and doped ZnO thin films.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. Ohtaki, Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119, 770-775 (2011).
- [2]. M. Aparicio, A. Jitianu, L. C. Klein, Sol-gel processing for conventional and alternative energy, Springer (2012).
- [3]. N.V. Nong, N. Pryds, Nanostructured oxide materials and modules for high-temperature power generation from waste heat, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*, 4 (2013).
- [4]. S. Walia, S. Balendhran, H. Nili, S. Zhuiykov, G. Rosengarten, Q.H. Wang, M. Bhaskaran, Transition metal oxides—thermoelectric properties, *Progress in Materials Science*, 58, 1443 (2013).
- [5]. A. Nag, V. Shubha, Oxide thermoelectric materials: A structure–property relationship, *Journal of Electronic Materials*, 43, 4, 962 (2014).
- [6]. G. Ren, J. Lan, C. Zeng, Y. Liu, B. Zhan, S. Butt, Y. H. Lin, and C. Nan, High performance oxides-based thermoelectric materials, *JOM*, 67, 1, 211 (2015).
- [7]. M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai, High-temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$, *J. Appl. Phys.*, 79, 1816 (2009).
- [8]. M. Ohtaki, K. Araki, K. Yamamoto, High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics, *Journal of Electronic Materials*, 38, 1234, (2009).
- [9]. P. Jood, R.J. Mehta, Y. Zhang, G. Peleckis, X. Wang, R.W. Siegel, T.B. Tasciuc, S.X. Dou, G. Ramanath, Al-doped Zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties, *Nano Lett*, 11, 4337 (2011).

- [10]. K.H. Jung, K.H. Lee, W.S. Seo, S.M. Choi, An enhancement of a thermoelectric power factor in a Ga-doped ZnO system: A chemical compression by enlarged Ga solubility, *Applied Physics Letters*, 100, 253902 (2012).
- [11]. M. Søndergaard, E.D. Bøjesen, K.A. Borup, S. Christensen, M. Christensen, B.B. Iversen, Sintering and annealing effects on ZnO microstructure and thermoelectric properties, *Acta Materialia*, 61, 3314 (2013).
- [12]. L. Han, N.V. Nong, L.T. Hung, T. Holgate, N. Pryds, M. Ohtaki, S. Linderöth, The influence of α - and γ -Al₂O₃ phases on the thermoelectric properties of Al-doped ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*, 555, 291 (2013).
- [13]. P. Jood, R.J. Mehta, Y. Zhang, T.B. Tasciuc, S.X. Dou, D.J. Singh, G. Ramanath, Heavy element doping for enhancing thermoelectric properties of nanostructured zinc oxide, *RSC Adv*, 4, 6363 (2014).
- [14]. J. Loureiro, N. Neves, R. Barros, T. Mateus, R. Santos, S. Filonovich, S. Reparaz, C.M. Sotomayor-Torres, F. Wyczisk, L. Divay, R. Martins, I. Ferreira, Transparent aluminium zinc oxide thin films with enhanced thermoelectric properties, *J. Mater. Chem. A*, 2, 6649 (2014).
- [15]. X. Liang, Thermoelectric Transport properties of Fe-enriched ZnO with high-temperature nanostructure refinement, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 7927 (2015).
- [16]. D. Chen, Y. Zhao, Y. Chen, B. Wang, H. Chen, J. Zhou, Z. Liang, One-step chemical synthesis of ZnO/graphene oxide molecular hybrids for high-temperature thermoelectric applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 3224 (2015).
- [17]. T. Park, N. Park, J. Kim, W. Lee, J. Koh, S. Lee, Cross-plane temperature-dependent thermal conductivity of Al-doped zinc oxide thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 638, 83 (2015).
- [18]. D. Gautam, M. Engenhorst, C. Schilling, G. Schierning, R. Schmechel, M. Winterer, Thermoelectric properties of pulsed current sintered nanocrystalline Al-doped ZnO by chemical vapour synthesis, *J. Mater. Chem. A*, 3, 189 (2015).
- [19]. L. Han, N.V. Nong, W. Zhang, L.T. Hung, T. Holgate, K. Tashiro, M. Ohtaki, N. Pryds, S. Linderöth, Effects of morphology on the thermoelectric properties of Al-doped ZnO, *RSC Adv*, 4, 12353 (2014).
- [20]. Y. Zhao, B. Chen, A. Miner, S. Priya, Low thermal conductivity of Al-doped ZnO with layered and correlated grains, *RSC Adv*, 4, 18370 (2014).
- [21]. H. Takemoto, K. Fugane, P. Yan, J. Drennan, M. Saito, T. Mori, H. Yamamura, Reduction of thermal conductivity in dually doped ZnO by design of three-dimensional stacking faults, *RSC Adv*, 4, 2661 (2014).
- [22]. L. Han, L.T. Hung, N.V. Nong, N. Pryds, S. Linderöth, The influence of spark plasma sintering temperature on the microstructure and thermoelectric properties of Al, Ga dual-doped ZnO, *Journal of Electronic Materials*, 42, 7, 1573 (2013).
- [23]. X. Liang, Doctoral thesis: Structure and thermoelectric properties of ZnO based materials, Harvard University (2013).
- [24]. Z. Zheng, P. Fan, J. Luo, G. Liang, D. Zhang, Enhanced room-temperature thermoelectric performance of In-doped ZnO:Al thin films through prefabricated layer doping method, *Electron. Mater. Lett.*, 11, 429 (2015).